



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 38 094 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 08 F 20/14
// (C08F 220/14,
212:08,222:06,220:18)

②1 Aktenzeichen: 196 38 094.4
②2 Anmeldetag: 18. 9. 96
④3 Offenlegungstag: 19. 3. 98

DE 196 38 094 A 1

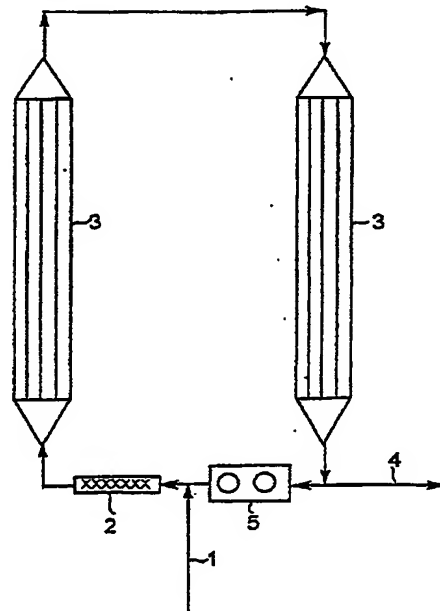
⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦2 Erfinder:
Hungenberg, Klaus-Dieter, Dr., 69488 Birkenau, DE;
Baumgärtel, Michael, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Koch, Jürgen, Dr., 67141 Neuhofen, DE; Fischer,
Wolfgang, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE; Thiele,
Reiner, Prof. Dr., 67663 Kaiserslautern, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Methylmethacrylat-Polymeren in einem Kreislaufreaktor

⑤7 Methylmethacrylat-Polymere mit einer Uneinheitlichkeit von 1,0 bis 1,2 werden kontinuierlich durch Polymerisation in Substanz aus zu mindestens 90 Gew.-% aus Methylmethacrylat bestehenden Monomeren in einem Kreislaufreaktor, der bevorzugt mindestens einen Rohr- oder Rohrbündelreaktor enthält, ohne störende Wandablagerungen so hergestellt, daß die Polymerisationstemperatur 135-150°C beträgt, das Kreislaufverhältnis größer als 20 geteilt durch die Zahl der Einspeisungen pro Kreislaufschleife ist, die mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit größer als 5 cm/Sek. ist, ein Polymerisationsinitiator mit einer Batchhalbwertszeit von 3 bis 10 Min. verwendet wird und die Zulaufkonzentration des Initiators so eingestellt wird, daß bei einer mittl. Verweilzeit von 1,3 bis 2,5 Stunden am Reaktoraustritt ein Polymerbruch von 0,50 bis 0,70 erzielt wird. Aus den einheitlichen Polymeren lassen sich Formkörper mit sehr guten optischen Eigenschaften herstellen.



DE 196 38 094 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01.98 802 012/385

9/22

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Methylmethacrylat-Polymeren mit enger Molmassenverteilung durch Polymerisation in Substanz in einem Kreislaufreaktor.

Es ist bekannt, Polymethylmethacrylat, das als Acrylglas in Mengen von über 500 000 t pro Jahr Verwendung findet, durch Polymerisation von Methylmethacrylat in Emulsion, Suspension oder durch Polymerisation in Substanz oder Masse (früher auch Blockpolymerisation genannt) herzustellen. Seit langer Zeit wird hochmolekulares Halbzeug aus Polymethylmethacrylat als hochwertiges Acrylglas durch Giessverfahren (Flachkammerverfahren, Doppelbandverfahren hergestellt, wobei oft zur Verkürzung der Herstellzeit durch Vorpolymerisation erhaltene 20 bis 25%ige Lösungen von Polymethylmethacrylat in monomerem Methylmethacrylat verwendet werden. Für kontinuierliche Polymerisationsverfahren kombinierte man auch eine Vorpolymerisation in einem Rührkessel mit einer Nachreaktion in Schneckenextrudern. Es ist z. B. aus der DE-A 27 24 360 auch bekannt, thermoplastisch verarbeitbare Formmassen von Methylmethacrylat-Cyclohexylmethacrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren in einem Tankreaktor in Substanz bei 140°C bis zu einem stationären Umsatz von 40 Mol-% radikalisch zu polymerisieren, um dann in zwei folgenden Verfahrensstufen erst in einem Schlangenrohrverdampfer bei 220 bis 230°C mit Stickstoff als Treibgas das Copolymerisat auf zukonzentrieren und dann in einem Schneckenverdampfer bei 230°C die Polymerkonzentration im Produktaustritt auf 99 Mol-% zu erhöhen. Die Monomeren aus den letzten beiden Verfahrensstufen werden in den gerührten Tankreaktor der ersten Verfahrensstufe zurückgeführt. Das Verfahren läuft jedoch oft nicht störungsfrei.

Im Unterschied zur Substanzpolymerisation z. B. des Styrols hat Methylmethacrylat, wenn es allein oder weitgehend allein in Substanz polymerisiert wird, viele bei der Substanzpolymerisation zu beachtende Besonderheiten. So weist Methylmethacrylat bei der Polymerisation den enormen Polymerisationsschwind von 20 bis 21% auf. Ferner zeigt Methylmethacrylat bei der Substanzpolymerisation schon bei Polymerisationsumsätzen von nur etwa 20% eine Selbstbeschleunigung der Polymerisation durch den Trommsdorff- oder Geleffekt, die bei isothermer Reaktionsführung zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit um 1–2 Größenordnungen führt. Bei der hohen Polymerisationswärme des Methylmethacrylats bei gleichzeitig niedriger Wärmeleitfähigkeit des Systems kann so sehr schnell ein starker Temperaturanstieg eintreten, der eine kaum beherrschbare Reaktion zur Folge haben kann. Ferner zeigt die Methylmethacrylat-Polymerisation einen die Polymerisationsführung beeinflussenden Glas-Effekt und Ceiling-Effekt (Grenzumsatz durch Einfrieren der Reaktion, oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g von 105°C Umsatzrückgang durch Depolymerisations-/Polymerisationsgleichgewicht wobei die Depolymerisation durch Comonomere und Regler beeinflusst werden kann) Schließlich ist zu beachten, daß ein Polymethylmethacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von über 300 000 nur noch thermoelastisch verformbar ist. Bei diesem Verhalten des Methylmethacrylats bei der Polymerisation in Substanz ist verständlich, daß ganz besondere Anforderungen an eine kontinuierliche Substanzpolymerisation des Methylmethacrylats zu stellen sind und oft Störungen bei seiner Durchführung

auftreten, die auch zu uneinheitlichen Produkten führen. So treten durch nicht-hinreichende Kühlung oder durch tote Winkel in Teilen des Reaktors schwerwiegende Störungen auf. So bilden sich z. B. im Reaktor leicht störende Ablagerungen an den Reaktorwänden, die entfernt werden müssen. Will man die Substanzpolymerisation des Methylmethacrylats in intensiv durchmischten kontinuierlichen Rührkesseln durchführen, so stellt man fest, daß im großtechnischen Kessel die erforderliche spezifische Kühlfläche oft zu gering ist, wenn nicht diese durch gekühlte Einbauten vergrößert wird. Bei solchen Kesseln mit Einbauten können aber Totzonen nur durch sehr aufwendige konstruktive Lösungen vermieden werden. Zudem scheidet die sonst übliche Anwendung der Siedekühlung bei der Substanzpolymerisation von Methylmethacrylat aus.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Methylmethacrylat in Substanz kontinuierlich in Kreislaufreaktoren zu Polymeren mit sehr geringer Uneinheitlichkeit zu polymerisieren, ohne daß im Langzeitbetrieb in größerem Umfang störende Belagsbildungen an den Kreislaufreaktorwänden gebildet werden. Zur Aufgabenstellung gehörte ferner, die Bereiche der Betriebsvariablen (Halbwertszeit des Initiators, Umsatz, Strömungsgeschwindigkeit, Kreislaufverhältnis, Polymerisationstemperatur, mittlere Verweilzeit) abzugrenzen, in denen die Polymerisation störungsfrei abläuft und zu einem hochwertigem Produkt führt.

Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst wird und Methylmethacrylat-Polymere mit sehr enger Molmassenverteilung bzw. geringer Uneinheitlichkeit hergestellt werden können, und die genannten Nachteile vermieden bzw. vermindert werden können, wenn man Methylmethacrylat, das bis zu 10 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge andere copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere enthalten kann, in Substanz in einem Kreislaufreaktor mit Einsatzgemischzulauf, Reaktoraustritt, Einmischvorrichtung, Kreislaufpumpe und Kühlfläche so polymerisiert, daß

- a) das Kreislaufverhältnis K_R größer als 20 / n_E ist, wobei n_E die Zahl der Einspeisungen pro Kreislaufschleife darstellt, und bevorzugt K_R etwa 10 bis 60 beträgt,
- b) die mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $W_{eff,ax}$ größer als 5 cm / Sekunde ist und bevorzugt 7 bis 40 cm / Sekunde beträgt,
- c) die Polymerisationstemperatur 135 bis 150°C beträgt,
- d) ein Polymerisationsinitiator benutzt wird, dessen Batchhalbwertszeit $t_{1/2(batch)}$ zwischen 3 und 10 und bevorzugt zwischen 4 und 6 Minuten bei der Polymerisationstemperatur liegt, wobei
- e) die Initiator-Zulaufkonzentration so eingestellt wird, daß bei einer mittleren Verweilzeit t der Reaktionsmasse von 1,3 bis 2,5 Stunden am Reaktoraustritt ein Polymermassenbruch y_p von 0,50 bis 0,70 und insbesondere von etwa 0,55 bis 0,65 erzielt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem Kreislaufreaktor durchgeführt, der mindestens einen Zulauf, Auslauf oder Reaktoraustritt, mindestens eine Einmischvorrichtung wie ein statisches Mischelement, eine Kreislaufpumpe und Kühlfläche aufweist. Kreislaufreaktoren sind in dem technischen Schrifttum beschrieben und können bei Kenntnis der kritischen Verfahrensmerkmale vom Verfahrenstechniker in geeigneter

ter Weise zusammengesetzt werden. Der Kreislaufreaktor ist bevorzugt hydraulisch gefüllt, so daß die Massenströme des Zulaufs und des Auslaufs bei stationärem Betrieb gleich sind. Das niederviskose Einlaufgemisch, das im allgemeinen bei der Zugabe eine Temperatur von etwa 20°C hat, besteht vor allem aus den frisch zugeführten Monomeren und den nach dem Austritt aus dem Kreislaufreaktor zurückgeführten flüchtigen und dann kondensierten Anteilen, insbesondere Monomeren, weiter aus dem zudosierten Polymerisationsinitiator und üblichen Zusätzen, wie z. B. zugesetzten Reglern. Vorteilhaft ist das zudosierte Einlaufgemisch bereits vorvermischt, bevor Einmischvorrichtungen wie insbesondere statische Mischer nach jeder Zulaufposition das niederviskose Einlaufgemisch rasch in den höherviskosen Kreislaufstrom einmischen. Da sich enge Molmassenverteilungen nur bei geringen Temperatur- und Konzentrationsunterschieden im Polymerisationsreaktor erzielen lassen, kommt einem schnellen Einmischen des vorvermischten Zulaufs bei hohem Kreislaufverhältnis eine große Bedeutung zu. Dadurch werden die axialen Temperatur- und Konzentrationsgradienten klein gehalten.

Bevorzugte Einmischvorrichtungen für den Zulauf sind statische Mischer wie handelsübliche SMX-Mischer.

Als Monomere kommt für das erfindungsgemäße Verfahren Methylmethacrylat in Frage, das aber bis zu 10 und bevorzugt bis zu 5 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge eine andere copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindung als Comonomeres enthalten kann, sowie Mischungen davon. Als solche Comonomere sind besonders geeignet andere Ester der Methacrylsäure und der Acrylsäure mit einem Alkohol mit 1 bis 8 C-Atomen, Maleinsäureanhydrid und bevorzugt Styrol.

Der Zulauf bzw. das zudosierte Einlaufgemisch enthält ferner einen Polymerisationsinitiator, der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Batchhalbwertszeit $t_{1/2\text{batch}}$ zwischen 3 und 10 und bevorzugt zwischen 4 und 6 Minuten bei der Polymerisationstemperatur hat, wobei die Polymerisationstemperatur 135 bis 150, bevorzugt 140 bis 145°C beträgt. Die Zulaufkonzentration des Polymerisationsinitiators ist dabei so einzustellen, daß bei einer mittleren Verweilzeit \bar{t} der Reaktionsmasse im Reaktor von 1,3 bis 2,5 und bevorzugt von 1,5 bis 2,0 Stunden am Reaktoraustritt bzw. Auslauf ein Polymerbruch y_p von 0,5 bis 0,7, insbesondere von 0,55 bis 0,65 und besonders bevorzugt von 0,57 bis 0,63 erzielt wird.

Geeignete Polymerisationsinitiatoren mit der angegebenen Batchhalbwertszeit können der Fachliteratur entnommen werden. Sehr geeignete Polymerisationsinitiatoren sind peroxidische Verbindungen und als bevorzugte Verbindungen davon seien z. B. tert. Butylperacetat (TBPA) und tert. Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPB) genannt.

Im Hinblick darauf, daß besonders bei Methylmethacrylatpolymerisaten das Molgewicht bzw. die Kettenlänge die Verarbeitungseigenschaften der Massen daraus stark beeinflußt, ist von Vorteil, mit dem Zulauf der Reaktionsmasse auch geringe Mengen eines bekannten Reglers zuzuführen, wie z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe oder insbesondere Mercaptane wie Dodecylmercaptan, deren Zusatzmenge vorteilhaft bei 10 bis 1000 ppm der Monomerenmenge liegt.

Die Zahl n_E der Zulauf- bzw. Einspeisungsstellen pro Kreislaufschleife kann bei 1 bis 4 liegen. Höhere Zahlen kommen bei einem industriellen Kreislaufreaktor we-

gen des hohen Druckverlusts in den Einmischvorrichtungen bzw. statischen Mixern im allgemeinen nicht vor. Bevorzugt beträgt n_E 1 oder 2. Bei mehr als einer Einspeisung pro Kreislaufschleife ist es vorteilhaft, etwa gleiche vorvermischte Zulaufvolumina V_{01} , V_{02} etc. zu verwenden und die Zulaufpositionen so anzuordnen, daß etwa gleich große Reaktionsvolumina zwischen ihnen liegen.

Bei einer so exothermen Reaktion, wie es die Polymerisation von Methylmethacrylat darstellt, ist es verständlich, daß auch in den Kreislaufreaktoren eine hinreichende Kühlfläche A_K für das gesamte Reaktionsvolumen V_R vorhanden sein muß. Bevorzugte spezifische Kühlflächen $A_{K\text{spez}}$ ($= A_K / V_R$) betragen bei den Kreislaufreaktoren etwa 20 bis etwa 150 m²/m³ Reaktorkinhalt. Zur Vermeidung unerwünschter lokaler Viskositätsanstiege sollte die Temperatur des Kühlmittels möglichst nicht mehr als 5°C unter der mittleren Temperatur der Reaktionsmasse (Polymerisationstemperatur) liegen.

Zur Erzielung stationärer Bedingungen im Kreislaufreaktor und zur Verhinderung der Bildung stagnierender Polymerschichten an der Reaktorwand sind hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Kreislaufreaktor erforderlich. Erfindungsgemäß soll die mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{\text{eff,ax}}$ größer als 5 cm/Sekunde sein. Eine obere Grenze ist durch den Druckverlust gegeben. Vorteilhafte mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeiten $\bar{W}_{\text{eff,ax}}$ liegen in der Praxis bei 7 bis 40 cm / Sekunde. Zur Erzielung der hohen mittleren effektiven axialen Strömungsgeschwindigkeiten $\bar{W}_{\text{eff,ax}}$ wird der Kreislaufstrom V_{KR} , der den Volumenstrom in m³ / Stunde nach der letzten Einspeisung der Kreislaufschleife und kurz vor der Position des Ablaufs bzw. Reaktoraustritts darstellt, entsprechend hoch eingestellt.

Das Kreislaufverhältnis K_R ist der Quotient aus dem vor dem Reaktoraustritt gemessenen Kreislaufstrom V_{KR} und der Summe der Zulaufströme $V_{01} + V_{02} + V_{03} + V_{04}$ pro Kreislaufschleife. Im erfindungsgemäßen Verfahren soll das Kreislaufverhältnis K_R größer als 20, geteilt durch n_E , die Zahl der Einspeisungen über die Kreislaufschleife sein. Bevorzugt liegt K_R bei etwa 10 bis 60. Die mittlere Zirkulationszeit t_z im Kreislaufreaktor liegt insbesondere bei etwa 1 bis 8 Minuten.

Besonders geeignete Kreislaufreaktoren sind solche, deren überwiegendes Reaktionsvolumen aus mindestens einem, bevorzugt 2 bis 6 Rohr- oder Rohrbündelreaktoren besteht. Rohrreaktoren erlauben sowohl die Verarbeitung von Reaktionsmassen mit höheren Viskositäten als auch eine gute Abführung der Reaktionswärme durch große spezifische Kühlflächen $A_{K\text{spez}}$. Rohrbündelreaktoren bieten besonders große Reaktorvolumina mit großen spezifischen Kühlflächen. Besonders vorteilhaft sind dabei Rohrbündel oder Rohre mit nicht-geköhlten statischen Mixern (wie Kenics-Mixern) mit Kühlmantel sowie Rohre mit gekühlten statischen Mixern wie SMXL-Elemente, die eine gute Quervermischung des Reaktionsgemisches im Rohrreaktor bewirken und mit den großen internen Wärmeaustauschflächen eine temperaturkontrollierte Reaktionsführung auch bei stark exothermen Polymerisationsreaktionen erlauben. In der Kreislaufschleife selbst findet keine Rückmischung statt, die Rückmischung der Reaktionsmasse erfolgt nur durch die Kreislaufpumpe. Vorteilhaft statische Mischer enthalten Mischelemente mit einem Gerüst ineinandergreifender, sich kreuzender Stege.

Geeignete Kreislaufreaktoren sind in den Fig. 1 bis 4

schematisch dargestellt und in den Beispielen beschrieben. Direkt hinter den Einsatzgemischzuläufen oder Einspeisungen des Reaktionsgemischs (1, 6, 13 bzw. 18 und 19) sind Einmischvorrichtungen, bevorzugt statische Mischer (2, 7, 14, bzw. 20 und 21) angeordnet, um ein schnelles Einmischen der niederviskosen Einsatzgemische in die höherviskose Reaktionsmasse im Reaktor zu bewirken. Die Reaktionsmasse durchläuft dann im Kreis die eigentlichen Reaktoren (3, 8, 15, 22), die insbesondere Rohre, Rohrbündel, Rohre mit gekühlten statischen Mixern wie SMXL-Elemente der Fa. Sulzer (8) (mit Kühlmittelzufluß (11) und Kühlmittelabfluß (12)) oder zylindrische Rohre mit Kenics-Mischern und Doppelmantel zum Kühlen (15) enthalten.

Der Kreislaufreaktor von Fig. 4 hat 2 Einspeisungen mit zugehörigen Einmischvorrichtungen in der Kreislaufschleife.

Im Kreislaufreaktor wird der Kreislaufstrom V_{KR} (m^3 /Stunde) direkt vor den Reaktorausstritten oder Ausläufen (4, 9, 16, 23) gemessen. Wichtig ist, daß im Kreislaufreaktor eine Strömung ohne eine Rückmischung (außer in der Kreislaufpumpe (5, 10, 17, 24)) bewirkt wird.

Die Reaktionsmasse, die beim Reaktoraustritt oder Auslauf (4, 9, 16, 23) den Kreislaufreaktor verläßt, hat wie angegeben dort einen Polymermassenbruch y_p von 0,5 bis 0,7, enthält somit noch viel unumgesetzte Monomere. Die ausgetretene Reaktionsmasse kann in bekannter Weise aufgearbeitet werden, wobei zweckmäßigerweise die in der Masse enthaltenen flüchtigen Anteile, wie die Monomeren, nach ihrer Kondensation ganz oder teilweise in den Kreislauf zurückgeführt werden. Eine Art der Aufarbeitung in Schlangenverdampfern und Schneckenverdampfern ist in den Verfahrensstufen 2 und 3 der DE-A 27 24 360 beschrieben.

Die nach dem erfindungsgemäßen kontinuierlichen Polymerisationsverfahren hergestellten Methylnmethacrylat-Polymeren zeichnen sich durch eine enge Molmassenverteilung bzw. sehr geringe Uneinheitlichkeit $U_n = P_w/P_n - 1$ aus, die Werte von 1,0 bis 1,2 aufweist. Die erhaltenen Polymeren sind hervorragend thermoplastisch verarbeitbar und eignen sich aufgrund ihrer Einheitlichkeit, Transparenz, Brillanz und der sehr guten mechanischen Festigkeit ausgezeichnet zur Herstellung von Formteilen mit hochwertigen optischen Eigenschaften wie für Lichtkuppeln, Beleuchtungskörper, Verglasungen, Linsen, Prismen, Reflektoren oder Lichtleiter.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsversuche sollen die Erfindung weiter erläutern, aber nicht beschränken.

Beispiel 1

Als Kreislaufreaktor wurde ein Rohrbündel-Kreislaufreaktor verwendet, wie er in Fig. 1 schematisch wiedergegeben ist. Er hat zwei Rohrbündel (3) mit jeweils 19 Rohren mit einem inneren Rohrdurchmesser d_i von 0,03 m und einer Höhe H_R von 3 m. Der Kreislaufreaktor hat eine spezifische Kühlfläche von $107 m^2/m^3$. Das Einsatz- oder Zulaufgemisch enthielt neben 100 ppm Dodecylmercaptan als Regler 97,5 Gew.% Methylnmethacrylat und 2,5 Gew.% Styrol, wobei sich die Prozentzahlen auf die Gesamtmonomerenmenge im Zulauf beziehen. Als Polymerisationsinitiator wurde tert. Butylperacetat (TBPA) verwendet, das bei der mittleren Polymerisationstemperatur von $145^\circ C$ eine Batchhalbwertszeit $t_{1/2(batch)}$ von 5,6 Minuten hat. Die Initiator-Zulaufkonzentration I_0 von $9 \times 10^{-4} kmol/m^3$ wurde so fest-

gelegt, daß bei einer mittleren Verweilzeit t der Reaktionsmasse von 1,5 Stunden der Polymermassenbruch y_p am Reaktoraustritt bei etwa 0,60 liegt.

Es wurde ein Kreislaufstrom V_{KR} von $3 m^3$ / Stunde eingestellt, der einer mittleren effektiven axialen Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ in den Einzelrohren des Rohrbündels vom Kreislaufreaktor von 6,2 cm / Sekunde entspricht. Das Kreislaufverhältnis K_R betrug 45 und die mittlere Zirkulationszeit t_z 1,5 Minuten.

Der Kreislaufreaktor konnte im Langzeitbetrieb ohne nennenswerte Belagbildung an den Reaktorwänden stabil betrieben werden. Das resultierende entgaste Polymere hatte einen massenmittleren Polymerisationsgrad P_w von 1230. Die durch Gelpermeationschromatographie bestimmte molekulare Uneinheitlichkeit des Produkts $U_n = P_w/P_n - 1$ betrug 1,1.

Beispiel 2

Es wurde im gleichen Rohrbündelkreislaufreaktor wie in Beispiel 1 und in gleicher Weise polymerisiert, jedoch als Polymerisationsinitiator tert. Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPN) verwendet, das bei der mittleren Polymerisationstemperatur im Kreislaufreaktor von $145^\circ C$ eine Batchhalbwertszeit $t_{1/2(batch)}$ von 4,8 Minuten hat. Die Initiator-Zulaufkonzentration I_0 betrug $8 \times 10^{-4} kmol/m^3$ und wurde so festgelegt, daß bei einer mittleren Verweilzeit t der Reaktionsmasse von 1,5 Stunden der Polymermassenbruch bei etwa 0,60 liegt. Die Strömungsparameter entsprachen denen von Beispiel 1:

$V_{KR} = 3 m^3$ /Stunde, $\bar{W}_{eff,ax} = 6,2 cm$ /Sekunde, $K_R = 45$, $t_z = 1,5 Min$.

Der Reaktor konnte im Langzeitbetrieb ohne nennenswerte Belagbildung an den Reaktorwänden betrieben werden. Das resultierende Polymere hatte einen massenmittleren Polymerisationsgrad P_w von 1250 und eine Uneinheitlichkeit von 1,1.

Beispiel 3

Als Kreislaufreaktor wurde ein Kreislaufreaktor verwendet, wie er in Fig. 2 schematisch dargestellt ist. Er enthielt als Rohre mit gekühlten statischen Mixern (8) Sulzer-SMXL-Elemente mit einem Innendurchmesser von 0,15 m. Das Einsatz- oder Zulaufgemisch entsprach dem von Beispiel 1, jedoch wurde als Polymerisationsinitiator tert. Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPN) verwendet, dessen Batchhalbwertszeit und Initiator-Zulaufkonzentration in Beispiel 2 angegeben sind. Es wurde ein Kreislaufstrom V_{KR} von $4 m^3$ / Stunde eingestellt. Dem entspricht eine mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ von 7,1 cm / Sekunde. Das Kreislaufverhältnis K_R betrug 60 und die mittlere Zirkulationszeit t_z 1 Minute. Der Kreislaufreaktor konnte im Langzeitbetrieb stabil betrieben werden. Wandbeläge wurden nicht festgestellt. Das resultierende entgaste Polymere hatte einen massenmittleren Polymerisationsgrad P_w von 1220 und eine molekulare Uneinheitlichkeit von 1,1.

Beispiel 4

Als Kreislaufreaktor wurde ein Kenics-Kreislaufreaktor verwendet, wie er in Fig. 3 schematisch dargestellt ist. Er enthielt zylindrische Doppelmantelrohre (15) mit nichtgeköhlten statischen Mixern (Kenics-Mischer) von einer Länge L_R von 12 m und einem Innendurch-

messer d_i von 0,1 m. Das Einsatz- oder Zulaufgemisch entsprach dem von Beispiel 1, auch wurde der in Beispiel 1 angegebene Polymerisationsinitiator mit der dort angegebenen Initiator-Zulaufkonzentration I_0 verwendet. Es wurde ein Kreislaufstrom \dot{V}_{KR} von $2 \text{ m}^3 / \text{Stunde}$ eingestellt. Dem entspricht eine mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ von $7,1 \text{ cm} / \text{Sekunde}$. Das Kreislaufverhältnis K_R betrug 30, die mittlere Zirkulationszeit t_z 3 Minuten. Der Kreislaufreaktor arbeitete im Langzeitbetrieb störungsfrei. Das resultierende Produkt hatte einen massenmittleren Polymerisationsgrad P_w von 1210 und einen Uneinheitlichkeitwert von 1,1.

Vergleichsversuch 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde als Polymerisationsinitiator tert-Butylperoxid (TBPO) verwendet, das bei der mittleren Polymerisationstemperatur von 145°C eine Batchhalbwertszeit $t_{1/2(\text{batch})}$ von 1,24 Stunden hat. Die Initiator-Zulaufkonzentration I_0 von $1,7 \times 10^{-3} \text{ kmol} / \text{m}^3$ wurde so festgelegt, daß bei einer mittleren Verweilzeit \bar{t} der Reaktionsmasse von 1,5 Stunden am Reaktorausstritt ein Polymermassenbruch von etwa 0,60 erzielt wird. Ein Kreislaufstrom \dot{V}_{KR} von $3 \text{ m}^3 / \text{Stunde}$ wurde eingestellt. Die mittlere effektive Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ in den Rohren der Rohrbündel betrug $6,2 \text{ cm} / \text{Sekunde}$, das Kreislaufverhältnis K_R betrug 45 und die mittlere Zirkulationszeit t_z 1,5 Minuten. Der Betrieb des Rohrbündel-Kreislaufreaktors war durch ein instabiles Verhalten gekennzeichnet. Es gelang nicht, den gewünschten stationären Betriebspunkt einzustellen. Nach dem Abstellen des Reaktors wurde die Bildung eines beträchtlichen Wandbelags festgestellt.

Vergleichsversuch 2

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, in einem Rohrbündel-Kreislaufreaktor gemäß Fig. 1 polymerisiert und wie in Beispiel 2 als Polymerisationsinitiator tert-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPN) verwendet mit der in Beispiel 2 angegebenen Zulaufkonzentration I_0 . Es wurde ein Kreislaufstrom \dot{V}_{KR} von $1,5 \text{ m}^3 / \text{Stunde}$ eingestellt. Dem entspricht eine mittlere effektive Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ in den Rohren des Rohrbündels von $3,1 \text{ cm} / \text{Sekunde}$. Das Kreislaufverhältnis K_R betrug 30 und die mittlere Zirkulationszeit t_z 3 Minuten. Nach längerer Betriebszeit neigte der Kreislaufreaktor zu Temperaturschwingungen. Nach dem Abstellen des Reaktors wurden Wandbeläge im Reaktor festgestellt.

Vergleichsversuch 3

Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, ein Kreislaufreaktor gemäß Fig. 2 benutzt, jedoch wurde als Polymerisationsinitiator wie in Vergleichsversuch 1 tert-Butylperoxid (TBPO) mit der in Vergleichsversuch 1 angegebenen Initiator-Zulaufkonzentration I_0 verwendet. Es wurde ein Kreislaufstrom \dot{V}_{KR} von $4 \text{ m}^3 / \text{Stunde}$ eingestellt. Dem entspricht eine mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ von $7,1 \text{ cm} / \text{Sekunde}$. Das Kreislaufverhältnis K_R war 60 und die mittlere Zirkulationszeit t_z 1 Minute.

Der Kreislaufreaktor konnte nur kurze Zeit betrieben werden. Ein stationärer Zustand im Reaktor konnte nicht erreicht werden. Nach dem Abstellen des Reaktors wur-

den starke Wandbeläge in ihm festgestellt.

Vergleichsversuch 4

- Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, auch ein Sulzer-Kreislaufreaktor gemäß Fig. 2 sowie wie in Beispiel 3 als Polymerisationsinitiator tert-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat (TBPN) mit gleicher Initiatorzulaufkonzentration I_0 verwendet. Es wurde ein Kreislaufstrom von $2 \text{ m}^3 / \text{Stunde}$ eingestellt. Dem entspricht eine mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ von $3,4 \text{ cm} / \text{Sekunde}$. Das Kreislaufverhältnis K_R war 45 und die mittlere Zirkulationszeit t_z 2 Minuten. Nach relativ kurzer Betriebszeit des Kreislaufreaktors traten Temperaturschwingungen auf. Nach Abstellen des Reaktors waren an den gekühlten Mischelementen Wandbeläge vorhanden.

Beispiel 5

- Hochrechnung auf einen industriellen Rohrbündel-Kreislaufreaktor:
 Reaktorgeometrie:
 4 Rohrbündel mit Bündellänge von je $L_R = 6 \text{ m}$
 Zahl der Einzelrohre $z_R = 300$
 Einzelrohrdurchmesser $d_i = 0,03 \text{ m}$
 Reaktorvolumen insgesamt $V_R = 5,5 \text{ m}^3$
 Kühlfläche insgesamt $A_K = 678 \text{ m}^2$
 Spezifische Kühlfläche $A_{K,spez} = 123 \text{ m}^2 / \text{m}^3$
 Zulaufpositionen (vorvermischter Zulauf):
 Zahl $n_E = 2$
 Einspeisung zu etwa gleichen Anteilen
 Einspeisung vor dem 1. und 3. Rohrbündel
 Zulaufgemisch:
 ca. 97,5 Gew.% Methylmethacrylat, bezogen auf Gesamtmonomere
 ca. 2,5 Gew.% Styrol, bezogen auf Gesamtmonomere
 ca. 20 ppm Dodecylmercaptan, bezogen auf Monomere
 $8 \times 10^{-4} \text{ kmol} / \text{m}^3$ tert-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat
 Gesamtzulaufstrom $\dot{V} = \dot{V}_{O1} + \dot{V}_{O2} = 3,67 \text{ m}^3 / \text{Stunde}$
 Mittlere Verweilzeit $\bar{t} = V_R / \dot{V} = 1,5 \text{ Stunden}$
 Mittlere Temperatur der Reaktionsmasse $T = 145^\circ\text{C}$
 Polymermassenbruch am Reaktorausstritt $y_p = 0,60$
 Kreislaufstrom $\dot{V}_{KR} = 100 \text{ m}^3 / \text{Stunde}$
 Kreislaufverhältnis $K_R = 27$
 Effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit in den Rohren der Bündel $\bar{W}_{eff,ax} = 13,1 \text{ cm} / \text{Sekunde}$
 Mittlere Temperatur des Kühlmittels $T_K = 140^\circ\text{C}$
 Zirkulationszeit $t_z = 3,3 \text{ Minuten}$
 Produktionsausstoß Polymer $\dot{m}_p = 15 \text{ kt} / \text{Jahr}$ bei 1 Jahr = 8000 Betriebsstunden

Beispiel 6

- Hochrechnung auf industriellen SMXL-Kreislaufreaktor:
 Reaktorgeometrie:
 8 SMXL-Elemente (zylindrisch) Länge $L_R = 4 \text{ m}$
 Innendurchmesser $d_i = 0,5 \text{ m}$
 Reaktorvolumen insgesamt $V_R = 5,2 \text{ m}^3$
 Kühlfläche insgesamt $A_K = 250 \text{ m}^2$
 Spezifische Kühlfläche $A_{K,spez} = 48 \text{ m}^2 / \text{m}^3$
 Zulaufpositionen (vorvermischter Zulauf):
 Zahl: $n_E = 2$
 Einspeisung zu gleichen Anteilen
 Einspeisung vor dem 1. und 5. Segment
 Zulaufgemisch:

ca. 97,5 Gew.% Methylmethacrylat, bezogen auf Gesamtmonomere

ca. 2,5 Gew.% Styrol, bezogen auf Gesamtmonomere

ca. 20 ppm Dodecylmercaptan, bezogen auf Monomere

$8 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ tert. Butyl-3,5,5-trimethylhexanoat

Gesamtzulaufstrom $\dot{V} = \dot{V}_{01} + \dot{V}_{02} = 3,35 \text{ m}^3/\text{Stunde}$

Mittlere Verweilzeit $\bar{t} = V_R/V = 1,55 \text{ Stunde}$

Mittlere Temperatur der Reaktionsmasse $T = 145^\circ\text{C}$

Polymermassenbruch am Reaktorausstritt $y_p = 0,61$

Kreislaufstrom $\dot{V}_{Kr} = 50 \text{ m}^3/\text{Stunde}$

Kreislaufverhältnis $K_R = 14,9$

Effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax} = 8,8 \text{ cm/Sek.}$

Mittlere Temperatur des Kühlmittels $T_K = 139^\circ\text{C}$

Zirkulationszeit $t_z = 6,2 \text{ Minuten}$

Produktionsausstoß Polymer $\dot{m}_p = 13,9 \text{ kt/Jahr}$ bei 1 Jahr = 8000 Betriebsstunden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methylmethacrylat-Polymeren mit einer geringen Uneinheitlichkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man Methylmethacrylat, das bis zu 10 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge eines anderen copolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren enthalten kann, in Substanz in einem Kreislaufreaktor mit Einlaufgemischzulauf, Reaktorausstritt, Einmischvorrichtung, Kreislaufpumpe und Kühlfläche so polymerisiert, daß
 - a) das Kreislaufverhältnis K_R größer als 20 / n_E ist, wobei n_E die Zahl der Einspeisungen pro Kreislaufschleife darstellt,
 - b) die mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ größer als 5 cm/Sekunde ist,
 - c) die Polymerisationstemperatur 135 bis 150°C beträgt,
 - d) ein Polymerisationsinitiator benutzt wird, dessen Batchhalbwertszeit $t_{1/2(\text{batch})}$ zwischen 3 und 10 Minuten bei der Polymerisationstemperatur liegt, wobei
 - e) die Zulaufkonzentration des Polymerisationsinitiators so eingestellt ist, daß bei einer mittleren Verweilzeit \bar{t} der Reaktionsmasse von 1,3 bis 2,5 Stunden am Reaktorausstritt ein Polymermassenbruch y_p von 0,50 bis 0,70 erzielt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kreislaufverhältnis K_R etwa 10 bis etwa 60 ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere effektive axiale Strömungsgeschwindigkeit $\bar{W}_{eff,ax}$ im Kreislaufreaktor 7 bis 40 cm / Sekunde beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Zirkulationszeit t_z im Kreislaufreaktor etwa 1 bis 8 Minuten beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Batchhalbwertszeit $t_{1/2(\text{batch})}$ des verwendeten Polymerisationsinitiators im Bereich von 4 bis 6 Minuten bei der Polymerisationstemperatur liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Comonomere Styrol, Maleinsäureanhydrid, ein Ester der Acrylsäure

oder Methacrylsäure mit einem Alkohol mit 1 bis 8 C-Atomen oder Mischungen davon verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kreislaufreaktor als Einmischvorrichtung einen statischen Mischer enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kreislaufreaktor mindestens einen Rohr- oder Rohrbündelreaktor enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kreislaufreaktor Rohrbündel oder Rohre mit innenliegenden nicht-gekühlten statischen Mischern und mit einem Kühlmantel aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Kreislaufreaktor Rohre mit innenliegenden gekühlten statischen Mischern aufweist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kreislaufreaktor eine spezifische Kühlfläche $A_{K, spez.}$ von etwa 20 bis etwa 150 m^2 pro m^3 Reaktorinhalt aufweist.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

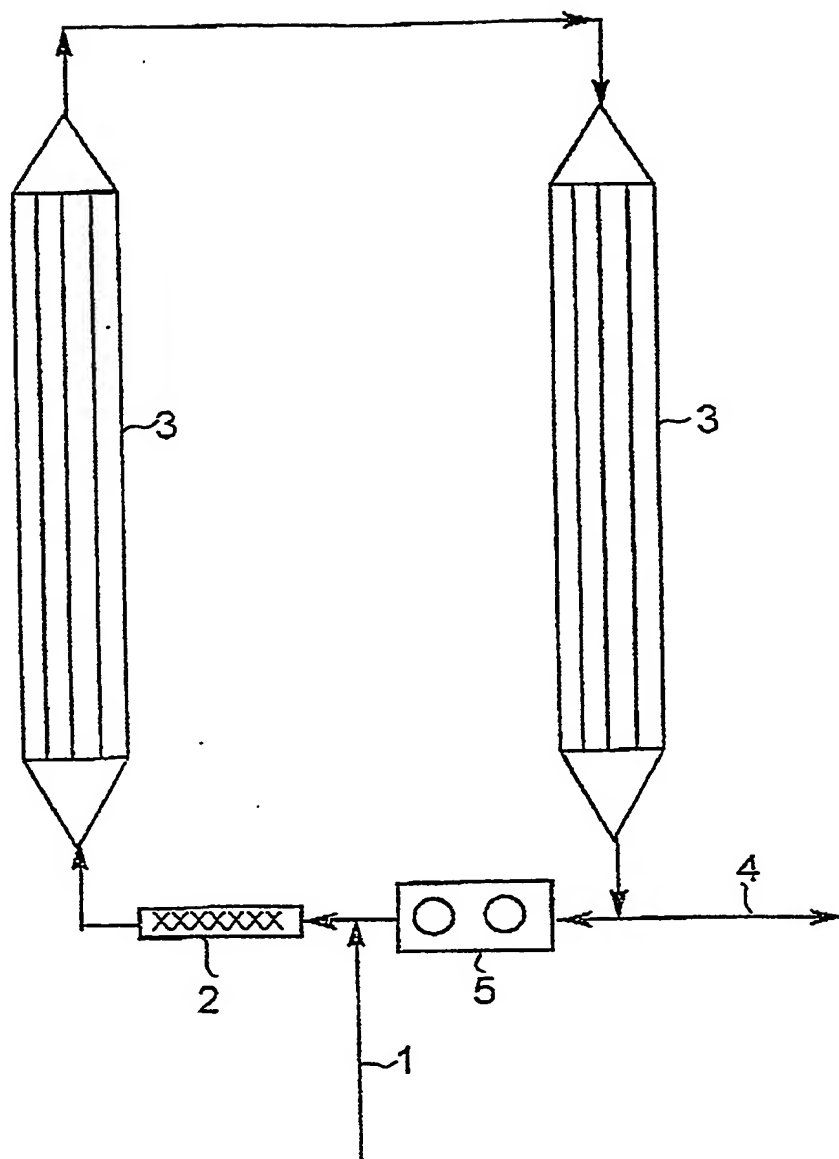


Fig. 1
(für Zusammenfassung)

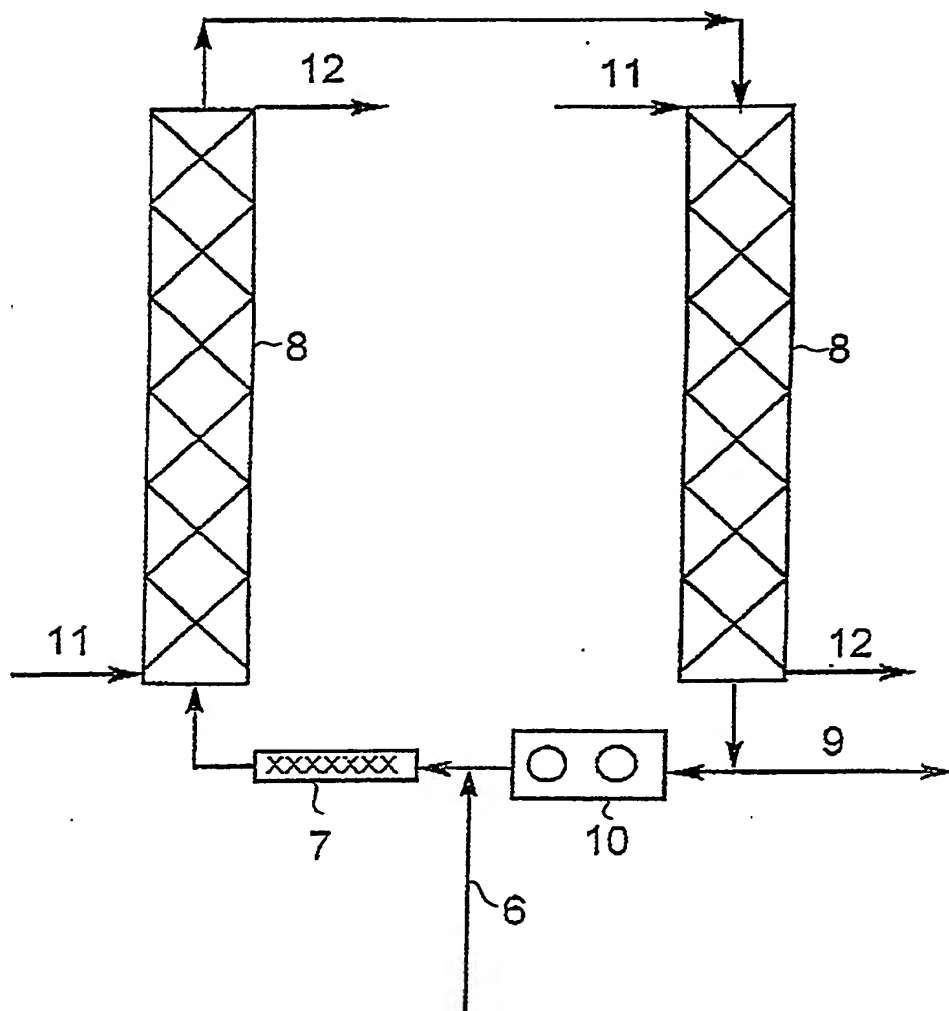


Fig. 2

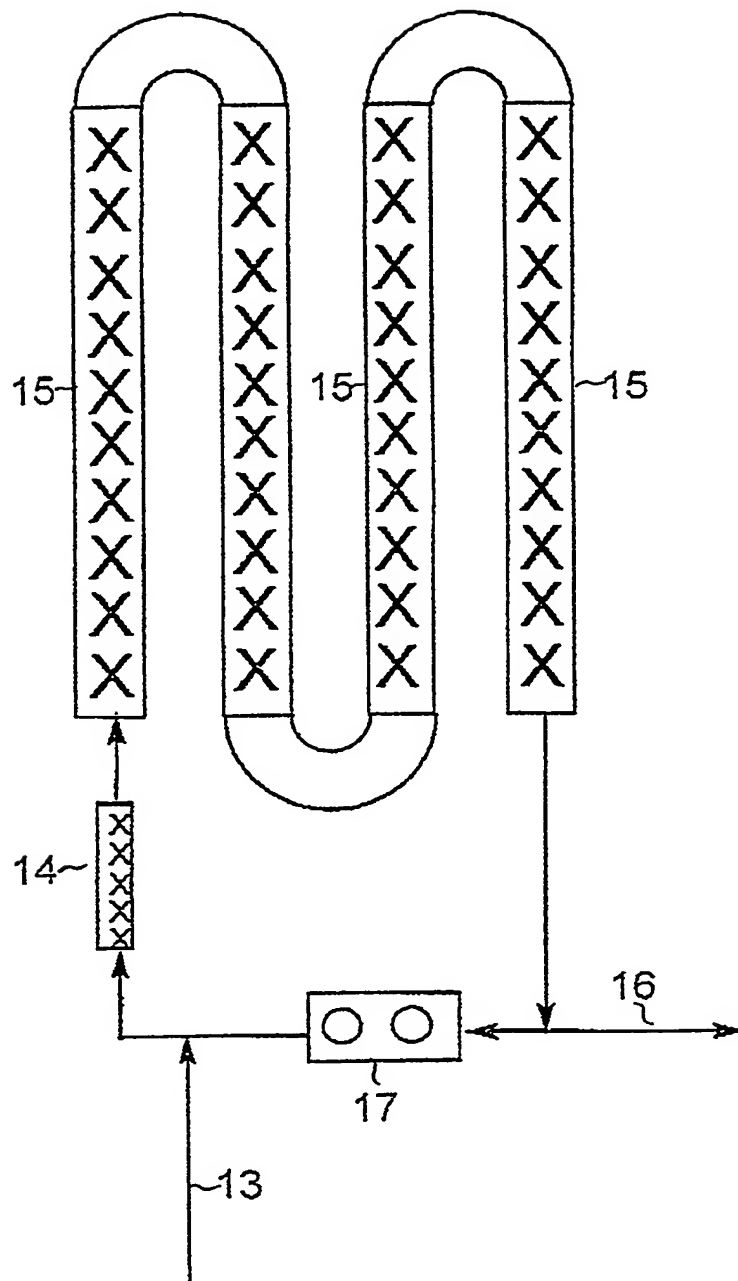


Fig. 3

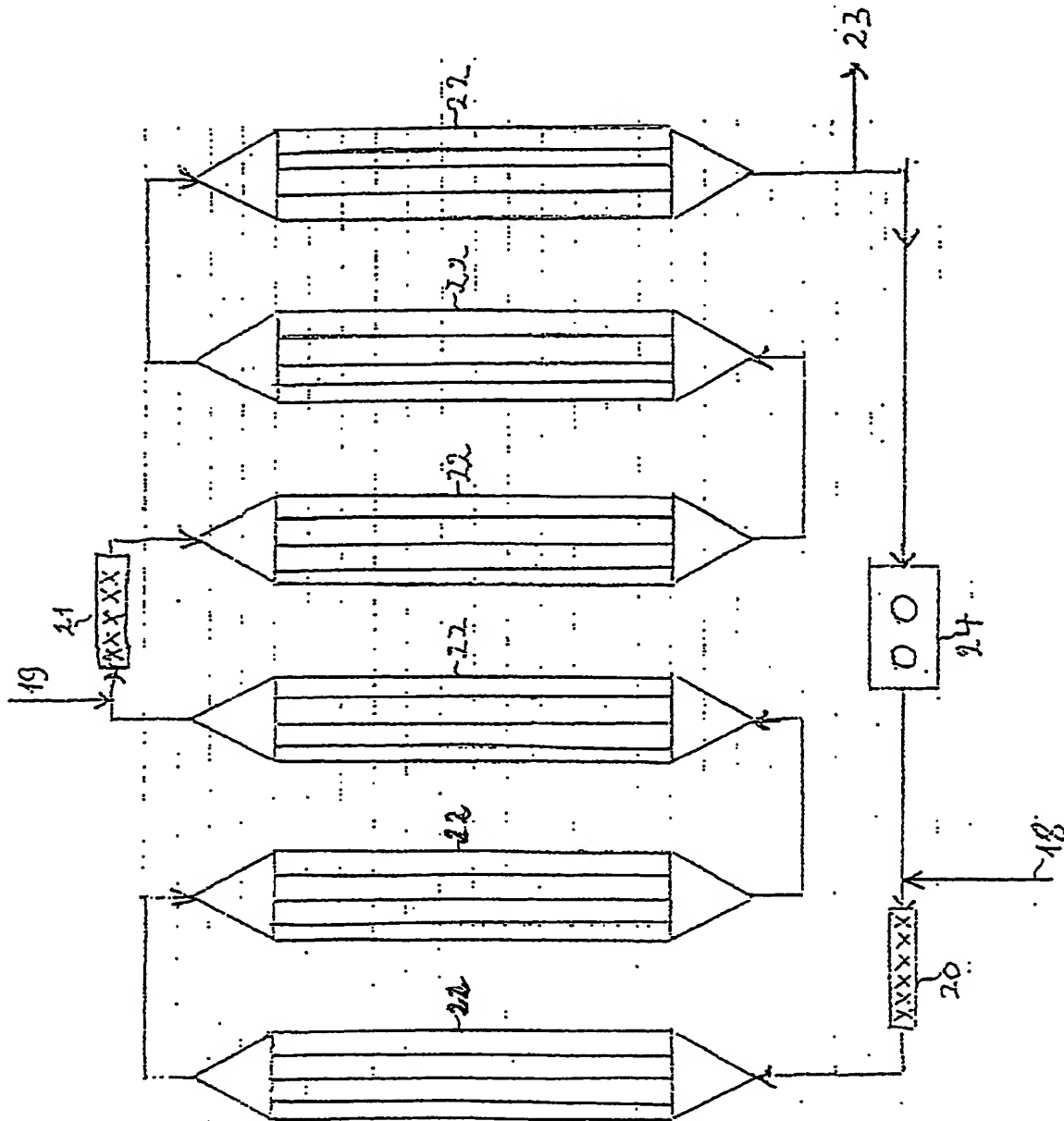


Fig. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.